

藤森科学技術振興財団 研究実施概要報告書

(西暦) 2026年 5月 28日

公益財団法人藤森科学技術振興財団
理事長 藤森 行彦 殿

藤森科学技術振興財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 大阪大学大学院基礎工学研究科

職 名 准教授

氏 名 鈴木 修一



【提出書類】

(1) 研究実施概要報告書（本紙）

添付書類（A4版3枚以内）：研究状況を示す写真等の資料

(2) 収支報告書

添付書類：助成金を充当した経費の領収書

領収書を添付しない場合：支払一覧表と支払部門担当者記名捺印

④

(1) テーマ

※スペースが足りない場合は、

枠を追加いただいて構いません。

動的結合性を利用する π イオン性ラジカル集合体の機能制御

(2) 本研究の期間

(西暦) 2025年4月 ~ 2026年3月

(3) 本研究の目的

不対電子をもつ分子 (ラジカル分子・開殻分子) は、単分子として不対電子に由来する磁氣的・電子的性質を示すだけでなく、集合状態では分子間の結合性相互作用に基づく多様な機能を発現する興味深い分子群である。これらの性質を制御するためには、ラジカル分子の集合状態を精密に制御することが重要である。一方、近年、有機分子や集積体の柔軟性や液状化特性を利用した機能性物質の研究が注目されている。一般にラジカル分子は、有機導体・磁性体の構成要素として重要な候補であり、これまで構造的・電子的な剛直性によって物性発現に必要な要素を抽出することで発展してきた。また、従来のラジカル分子では、分子間の結合性相互作用が特定の状態に偏りやすいことから、バルク状態において集積構造を大きく変調させることは一般に困難とされてきた。そこで本研究では、こうした課題を打破し、「ラジカル分子への動的結合性の付与」と「イオン化合物における動的配列制御」の実現を目的とした。 π カチオン性ラジカルおよび π アニオン性ラジカルが形成する特異な「同符号集積化構造」に着目し、それらが付かず離れずの特殊な状態において動的な結合の形成・分解・配列制御を実現するラジカル集合体のプラットフォームとなり得ることを明らかにし、ラジカル分子間の結合性相互作用の新しい変調方法とその機能を探索する。具体的には、特異な集積構造を形成する π カチオン性ラジカルおよび π アニオン性ラジカルの創成と、ラジカル単分子と集合体間の可逆変換を実現することを目指した。その代表例として、テトラシアノキノジメタン (TCNQ) ラジカルアニオン塩を対象に、固液相転移を利用した動的な集積状態制御に取り組んだ。以下に、その代表的な成果について報告する。

(4) 本研究の概要

本研究では、 π イオン性ラジカルの動的な集積状態制御と機能変換との相関を明らかにすることを目的として、柔軟な対イオンを導入したテトラシアノキノジメタン (TCNQ) ラジカルアニオン塩を代表例として取り上げ、固液相転移を利用した動的な集積状態制御に着目して検討を行った。

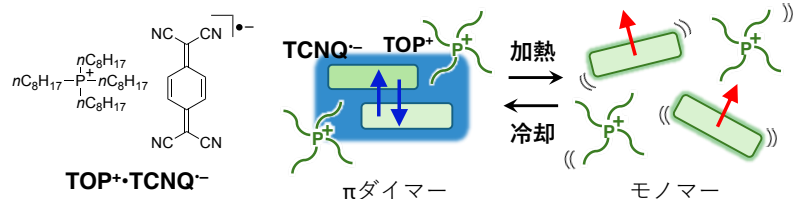


図 1. 化合物 $\text{TOP}^+\cdot\text{TCNQ}^-$ の分子構造と相転移の模式図。

対象化合物として、テトラ-*n*-オクチルホスホニウムイオンを対カチオンにもつ TCNQ ラジカルアニオン塩、 $\text{TOP}^+\cdot\text{TCNQ}^-$ を合成した (図 1)。本化合物は室温近傍において可逆的な固液相転移を示した。さらに、固体状態では TCNQ ラジカルアニオンが π ダイマーを形成して反磁性的挙動を示し、液体状態では一部が解離して常磁性的な状態へ移行することを明らかにした。

(5) 本研究の内容及び成果

化合物 $\text{TOP}^+\cdot\text{TCNQ}^-$ は、加熱時および冷却時に可逆的な固液相転移を示した。55 °C 以上では青色固体が緑色液体へと融解し (図 2)、冷却後も 30 °C 付近では液体状態を維持し、さらに 27 °C 付近で再び青色固体へ戻ることが確認された。熱重量分析では 277 °C 以下で熱分解は観測されず、示差走査熱量測定では 55 °C および 27 °C に対応する吸熱・発熱ピークが観測され、これらの変化は繰り返し再現した。磁化率測定では、固体状態ではほぼ反磁性的挙動

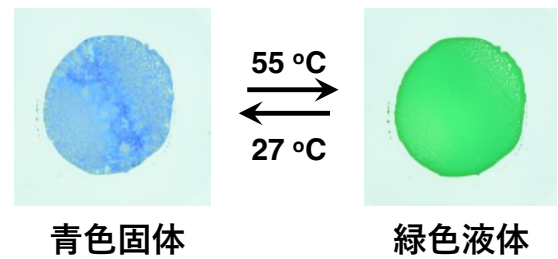


図 2. $\text{TOP}^+\cdot\text{TCNQ}^-$ の固液相転移の様子。

を示したのに対し、液体状態では常磁性的挙動が観測された。加熱時には固液相転移に伴って磁化率が急激に増加し、冷却時には再び低下した (図 3 左上)。温度変化に対するヒステリシス挙動が繰り返し確認された。加熱後に生じた液体の 40 °C では強い信号 ESR 信号が観測された (図 3 右上)。一方、20 °C まで冷却して生成した固体状態における ESR 信号はほとんど観測されなかった。温度可変紫外可視近赤外吸収スペクトル測定では、液体状態において可視・近赤外領域に加えて短波赤外領域に弱い吸収帯が観測された (図 3 右下)。冷却により固体状態では短波赤外領域の吸収が大きく増大した。固体状態における集積状態は単結晶 X 線構造解析により TCNQ ラジカルアニオン同士がスリップ積層型の π ダイマー構造を形成していることを明らかにした。分子間距離は 3.14 Å と短く、不對電子が反強磁性的相互作用していることを示していた。このことは固体状態での磁化率測定および ESR 測定の結果をよく説明できた。以上の結果より、固液相転移に伴って TCNQ ラジカルアニオンの集積状態と磁気・光学特性が可逆的に変化することを実験的に確認した。さらに、近赤外光応答性の評価として、1200 nm の光源および近赤外検出カメラを用いた透過観察を行った (図 3 左下)。白色紙上に印字した文字を $\text{TOP}^+\cdot\text{TCNQ}^-$ の薄膜で覆い、温度変化に伴う透過性の変化を観察したところ、液体状態では近赤外領域の吸収が比較的弱いことから、文字を透過して観察することができた。一方、固体状態へ戻ると近赤外光の吸収が顕著に増大するため、下地の文字は視認できなくなった。このように、室温近傍における固液相転移に伴って、磁気特性の可逆変化に加えて近赤外光透過性も大きく変化することを確認した。

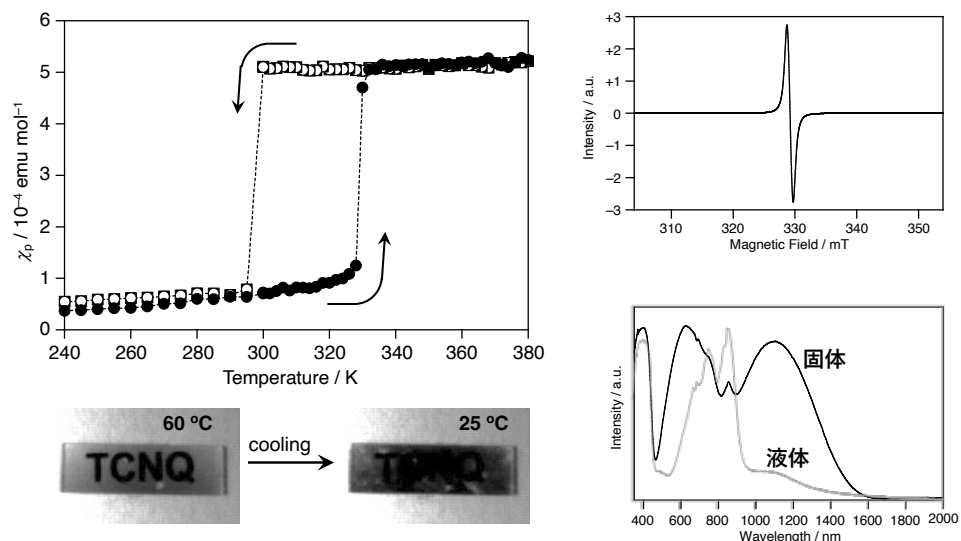


図 3. 化合物 $\text{TOP}^+\cdot\text{TCNQ}^-$ の磁化率測定の結果 (左上)、相転移における近赤外吸収特製の可視化 (左下)、液体状態における ESR スペクトル (右上)、および固体と液体状態における紫外可視近赤外吸収スペクトル (右下)。

④

(6) 本研究の考察

本研究により、柔軟な対カチオンを有する TCNQ ラジカルアニオン塩において、室温近傍の固液相転移を介してラジカルアニオンの集積状態が可逆的に変化することを明らかにした。結晶構造解析では、固体状態において TCNQ ラジカルアニオンが滑スリップ積層型の π ダイマー構造を形成していることが確認された。このとき、磁化率測定および ESR 測定において反磁性的挙動を示していることから不対電子間には強い反強磁性的相互作用が働いていることが明らかとなった。一方、加熱により固液相転移が生じると、磁化率が大きく増加し、ESR シグナルも著しく増大したことから、液体状態では π ダイマーの一部が解離して常磁性モノマーが生成していることが示された。さらに冷却によって再び固体状態へ戻すと、初期固体と同様の π ダイマー構造と物性が再現され、モノマー／ダイマー間の可逆変換が繰り返し進行することが確認された。これらの結果は、 π イオン性ラジカルが形成する「付かず離れず」の集積状態が、外部刺激にตอบสนองして結合形成・解離を可逆的に繰り返す動的分子集合体として機能することを示している。さらに、モノマー／ダイマー平衡の変化に伴って、常磁性／反磁性的の切り替えと近赤外光透過性の変化が連動して観測されたことから、集積構造の変化を利用した多機能応答性材料として有望であることが示された。これらの知見は、 π イオン性ラジカルにおける動的結合形成・解離を利用した新しい機能変換材料の設計指針として重要であり、今後の展開が期待される。

(7) 共同研究者（所属機関名、役職、氏名）

大阪大学大学院基礎工学研究科・博士後期課程3年・RUIFENG SHU
大阪公立大学大学院理学研究科・准教授・塩見大輔
大阪公立大学大学院理学研究科・教授・小嵯正敏

(8) 本研究の成果の公表先

- 1) R. Shu, T. Naota, M. Kozaki, D. Shiomi, S. Suzuki, "Room-Temperature Paramagnetic-to-Diamagnetic Switching Behavior in an Open-Shell Ionic Liquid with a Tetracyanoquinodimethane Radical Anion Salt" *Chem. Eur. J.* **2025**, *31*, e01449.
- 2) R. Shu, T. Naota, D. Shiomi, S. Suzuki, "Multistage control of near-infrared and magnetic properties via π -dimer modulation in TCNQ radical anion salts" *Chem. Commun.* **2025**, *61*, 17021.
- 3) R. Tanaka, S. Kawamorita, T. Naota, D. Shiomi, Y. Tanaka, K. Sato, N. Yoshinari, S. Suzuki, "Synthesis and properties of dimethyldihydrophenazine radical cation with camphorsulfonate ion" *Chem. Lett.* **2025**, *54*, upaf210.

[注] この報告書を当財団のホームページ等に掲載します。予めご了承ください。